

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2001 年 3 月 15 日 (15.03.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/18094 A1(51) 国際特許分類⁷: C08G 79/08,
H01B 1/06, H01M 6/18, 10/40

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/05811

(22) 国際出願日: 2000 年 8 月 28 日 (28.08.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願平11/248887 1999 年 9 月 2 日 (02.09.1999) JP
特願平11/248888 1999 年 9 月 2 日 (02.09.1999) JP
特願平11/248889 1999 年 9 月 2 日 (02.09.1999) JP
特願平11/318000 1999 年 11 月 9 日 (09.11.1999) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 第一工業製薬株式会社 (DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.) [JP/JP]; 〒600-8873 京都府京都市下京区西七条東久保町55番地 Kyoto (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西浦聖人

(NISHIURA, Masahito) [JP/JP]; 〒617-0827 京都府長岡京市竹の台2番地F2-405 Kyoto (JP). 河野通之 (KONO, Michiyuki) [JP/JP]; 〒572-0082 大阪府寝屋川市香里本通町14-1 Osaka (JP). 渡辺正義 (WATANABE, Masayoshi) [JP/JP]; 〒220-0032 神奈川県横浜市西区老松町30-3-401 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 弁理士 藤田 璋子, 外 (TSUTADA, Akiko et al.); 〒541-0048 大阪府大阪市中央区瓦町1丁目7番1号 第百生命大阪瓦町ビル8階 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CA, US.

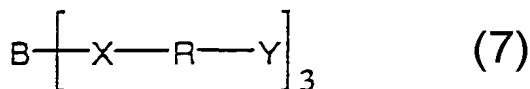
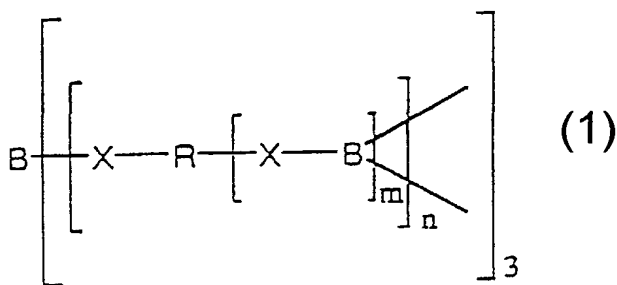
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: IONICALLY CONDUCTIVE POLYMER, POLYMER ELECTROLYTE, AND ELECTRICAL DEVICE

(54) 発明の名称: イオン伝導性高分子化合物、高分子電解質及び電気デバイス



(57) Abstract: A polymer electrolyte which contains a high-molecular boron compound and thereby has a heightened transport number with respect to charge carrier ions; and an electrical device containing the polymer electrolyte. The high-molecular boron compound can be any of the following (A) to (D). (A) Compounds represented by the general formula (1). In the formula (1), X represents a heteroatom; R represents a di- to hexavalent group having a molecular weight of 150 or higher; m is an integer of 1 to 5; and n is a number of 1 or larger. (B) Compounds obtained by crosslinking a compound represented by general formula (7). In the formula (7), X represents a heteroatom; R represents a divalent group having a molecular weight of 150 or higher; and Y represents a polymerizable functional group. (C) High-molecular boron compounds wherein the boron atom is present, for example, in a side chain of the compound, is desirably bonded as part of a boron compound to an end of the main chain and/or to the end of a side chain, and is preferably bonded as part of an organoboron compound to

the end of a side chain. (D) High-molecular compounds containing tetravalent boron.

[続葉有]

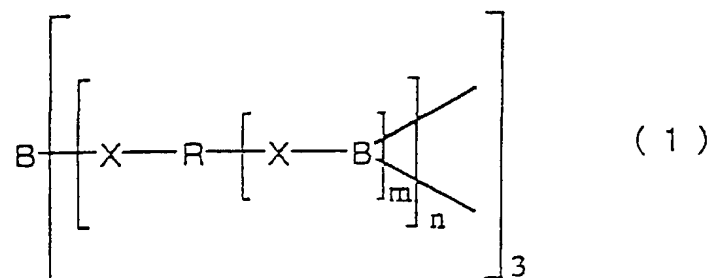


(57) 要約:

ホウ素含有高分子化合物を含有することにより、電荷キャリアイオンの輸率が向上した高分子電解質及びこれを用いた電気デバイスを提供する。

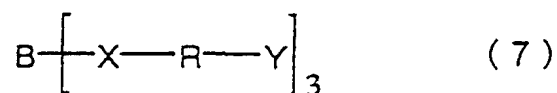
ホウ素含有高分子化合物としては、次の(A)～(D)のいずれかを用いることができる。

(A) 次の一般式(1)で表されるもの



式(1)中、Xはヘテロ原子を示し、Rは分子量が150以上の2～6価の基を示す。mは1～5の整数を示し、nは1以上の繰り返し数を示す。

(B) 次の一般式(7)で表される化合物を架橋することにより得られるもの



式(7)中、Xはヘテロ原子を示し、Rは分子量150以上の2価の基を示し、Yは重合性官能基を示す。

(C) ホウ素原子が、例えば高分子側鎖に存在しているものであり、好ましくは高分子主鎖及び／又は側鎖の末端に、ホウ素化合物の一部として結合しているものであり、より好ましくは側鎖末端に有機ホウ素化合物の一部として結合しているもの

(D) 四価ホウ素含有高分子化合物

明 細 書

イオン伝導性高分子化合物、高分子電解質及び電気デバイス

技術分野

本発明は、新規イオン伝導性高分子化合物、高分子電解質及びこれを用いた電気デバイスに関するものである。

背景技術

高電圧・高容量の電池の開発に伴い、様々な系の高分子電解質が数多く提案されている。しかし、高分子電解質は、水系電解質と比較して、イオン伝導度が一桁以上低く、また、例えばポリエチレングリコールを用いた高分子電解質は、電荷キャリアイオンの移動及び輸率が低いといった欠点があり、種々の手法を用いて改善の試みが為されている。

本発明は、上記に鑑みてなされたものであり、電荷キャリアイオンの輸率が向上した高分子電解質を提供することを課題とする。また、その高分子電解質に用いられる新規なイオン伝導性高分子化合物、さらに上記高分子電解質を用いることにより性能の向上した電池等の電気デバイスを提供する。

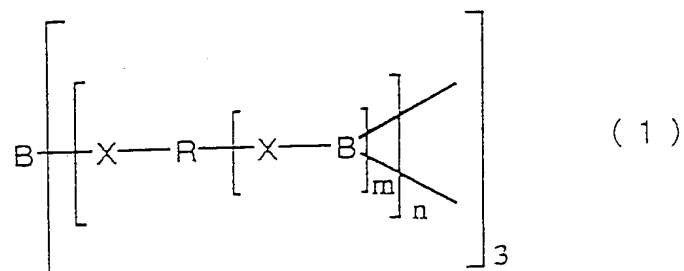
発明の開示

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、ルイス酸である三価のホウ素原子を骨格中に有する高分子化合物（以下、これを三価ホウ素含有高分子化合物又はイオン伝導性高分子化合物という）を用いることにより、電解質塩の解離を促進し、かつ電荷キャリアイオンの対イオンを高分子鎖中に補足することで電荷キャリアイオンの輸率をコントロールすることが可能であることを見出した。

また、高分子電解質を四価のホウ素原子を含有する高分子化合物（以下、これを四価ホウ素含有高分子化合物という）を含有してなるものとすることによって、電荷キャリアイオンの輸率が向上することを見出した。

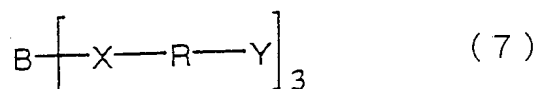
本発明は、これらの知見に基づくものである。すなわち、本発明のイオン伝導性高分子化合物は、高分子骨格中に三価のホウ素原子が1個又は2個以上存在するものであり、その具体例としては次の3つが挙げられる。

第1の化合物は、次の一般式（1）で表されるものである。



式（1）中、Xはヘテロ原子を示し、Rは分子量が150以上の2～6価の基を示す。mは1～5の整数を示し、nは1以上の繰り返し数を示す。

第2の化合物は、次の一般式（7）で表される化合物を架橋することにより得られるものである。



式（7）中、Xはヘテロ原子を示し、Rは分子量150以上の2価の基を示し、Yは重合性官能基を示す。

第3の化合物は、ホウ素原子が、例えば高分子側鎖に存在しているものであり、好ましくは高分子主鎖及び／又は側鎖の末端に、ホウ素化合物の一部として結合しているものであり、より好ましくは側鎖末端に有機ホウ素化合物の一部として結合しているものである。

本発明の高分子電解質のうち第1のものは、上記のうちいずれかのイオン伝導性高分子化合物を1種又は2種以上と電解質塩とを含有し、必要に応じて非水溶

媒をさらに含有してなる。

上記電解質塩としては、例えばリチウム塩が用いられ、上記非水溶媒としては、例えば非プロトン性溶媒が用いられる。

また、本発明の第2の高分子電解質は、四価ホウ素含有高分子を含有し、必要に応じて非プロトン性溶媒及び又は電解質塩をさらに含有してなるものである。

さらに、本発明の電気デバイスは、上記のうちいずれかの高分子電解質を用いてなるものである。例えば、電気デバイスが電池であれば、正極と負極とを、上記のうちいずれかの高分子電解質を介して接合する。

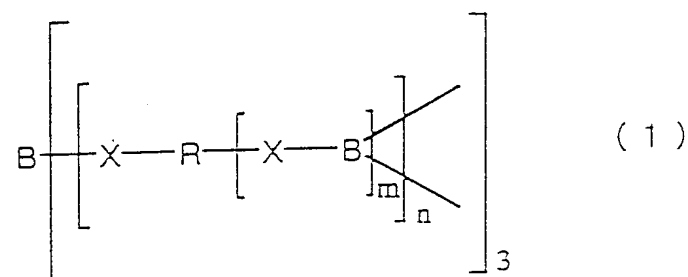
発明を実施するための最良の形態

本発明の好ましい形態を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

1. ホウ素含有高分子化合物

(1) 第1のイオン伝導性高分子化合物

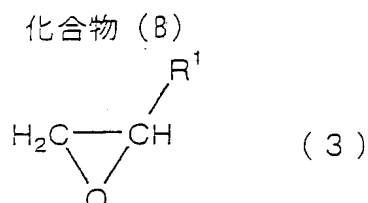
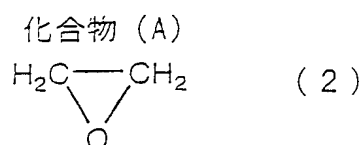
本発明のイオン伝導性高分子化合物のうち第1のものは、上記のように次の一般式(1)で表される。



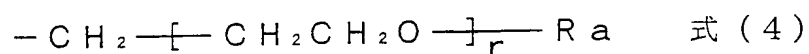
式(1)中、Xはヘテロ原子を示し、Rは分子量が150以上の2～6価の基を示す。mは1～5の整数を示し、nは1以上の繰り返し数を示す。

上記式(1)中のXで示されるヘテロ原子は、酸素原子であることが好ましい。Rの分子量は150以上、好ましくは150以上170万以下である。nは、好ましくは1以上100以下である。

上記式（１）中の R は、次式（２）で示される化合物（A）及び／又は次式（３）で示される化合物（B）の重合体又は共重合体であることが好ましい。

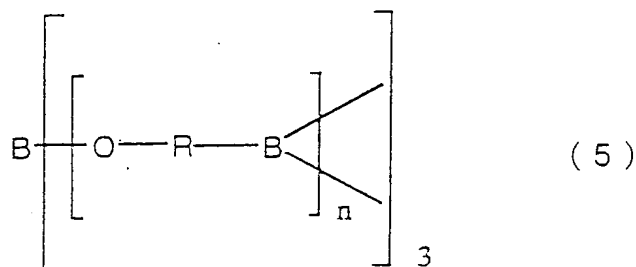


式(3)中、R¹は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、又は次式(4)で表される基を示す。

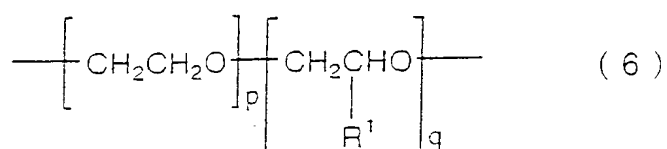


式(4)中、 r は0又は1以上の整数を示し、 R_a は、メチル基、エチル基、プロピル基、又はブチル基を示す。

上記イオン伝導性高分子化合物は、次の一般式（５）で表されるものであることが特に好ましい。



式(5)中、Rは次式(6)で表される分子量150以上の2価の基を示し、
nは1以上の繰返し数を示す。

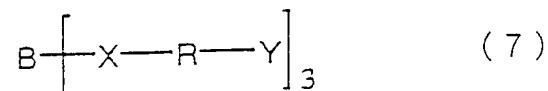


式(6)中、 R^1 は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、又は上記式(4)で表される基を示す。 p は0～38, 000の整数、 q は0～28, 000の整数をそれぞれ示し、かつ p 及び q が同時に0になる場合を除く。

式(5)中の R の分子量は、好ましくは、150以上170万以下である。 n で示される繰り返し数は、好ましくは5以上100以下である。

(2) 第2のイオン伝導性高分子化合物

第2のイオン伝導性高分子化合物は、次の一般式(7)で表される化合物を架橋することにより得られるものである。

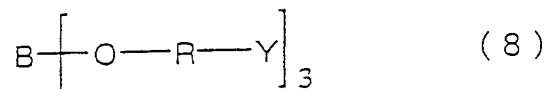


式(7)中、 X はヘテロ原子を示し、 R は分子量150以上の2価の基を示し、 Y は重合性官能基を示す。

上記一般式(7)中の R は特に限定されないが、上記一般式(2)で表される化合物(A)及び／又は上記式(3)で表される化合物(B)の重合体又は共重合体であることが好ましい。

式(7)中の R の分子量は150以上であり、好ましくは150以上170万以下である。

上記一般式(7)で表される化合物は、次の一般式(8)で表されるものであることが特に好ましい。



式(8)中の R は、上記式(6)で表される分子量150以上の2価の基を示し、 Y は重合性官能基を示す。 R の分子量は、好ましくは150以上170万以下である。

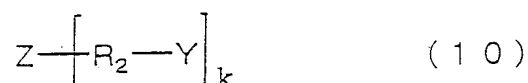
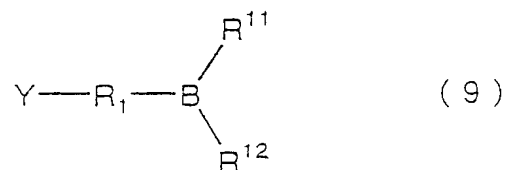
上記式(7)及び(8)における重合性官能基 Y は特に限定されないが、好ましい例としては、アクリル酸残基、メタクリル酸残基、アリル基、ビニル基が挙

げられる。

(3) 第3のイオン伝導性高分子化合物

第3のイオン伝導性高分子化合物は、上記のように、例えばホウ素原子が高分子側鎖に1個又は2個以上存在するものであり、好ましくは高分子主鎖及び／又は側鎖の末端に、ホウ素化合物の一部として結合しているものであり、より好ましくは側鎖末端に有機ホウ素化合物の一部として結合しているものである。

上記第3のイオン導電性高分子は、例えば、次の一般式(9)及び(10)でそれぞれ表される化合物の混合物を重合することで得られる。



式(9)中 R_1 は分子量100以上の2価の基を、式(10)中 R_2 は分子量150以上の2価の基をそれぞれ表す。両者の分子量は、好ましくは、 R_1 が100以上170万以下で、 R_2 が150以上170万以下である。

上記式(9)と式(10)でそれぞれ表される化合物の混合比は、重量比で1/99～99/1であり、好ましくは10/90～90/10である。

上記式(9)中の R_1 及び／又は(10)中の R_2 は特に限定されないが、上記式(2)で表される化合物(A)及び／又は上記式(3)で表される化合物(B)の重合体又は共重合体であることが好ましく、上記式(6)で表されるものであることが特に好ましい。

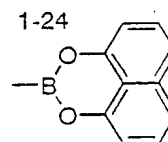
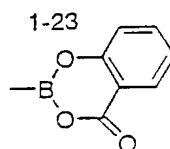
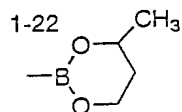
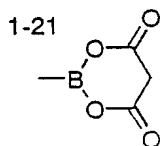
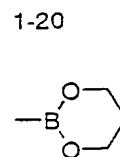
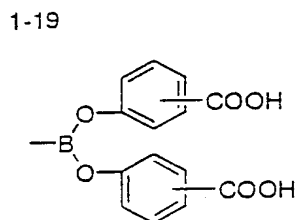
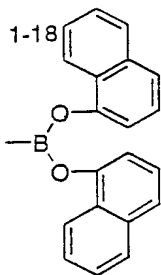
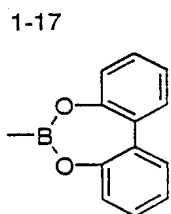
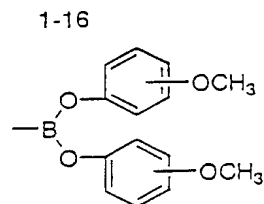
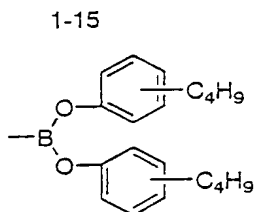
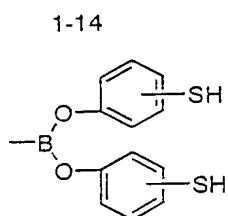
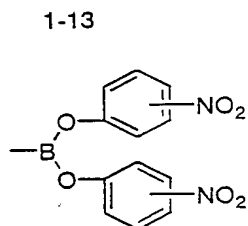
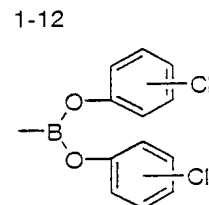
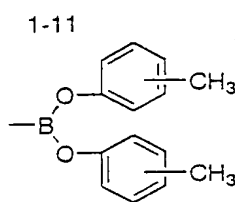
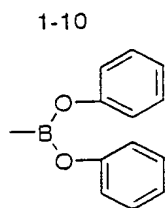
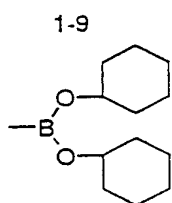
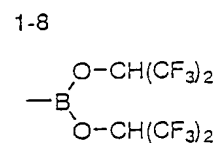
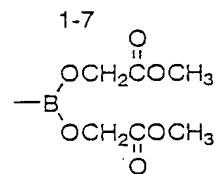
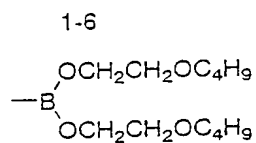
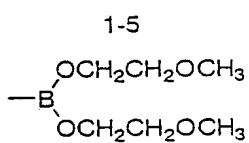
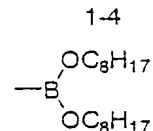
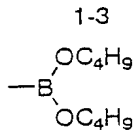
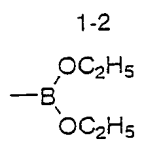
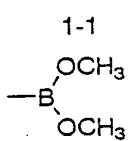
式(9)及び(10)中、Yは重合性官能基を表し、その好ましい例としては、(メタ)アクリル酸残基、アリル基、ビニル基が挙げられる。

式(9)中、 R^{11} 、 R^{12} は、それぞれ互いに同一であっても異なってもよく、各々水素原子、ハロゲン原子、又は1価の基を示し、1価の基の例として

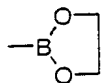
は、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、シクロアルキル基、シアノ基、ヒドロキシル基、ホルミル基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルボンアミノ基、オキシスルホニルアミノ基、スルホンアミド基、オキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アシル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシスルホニル基、スルファモイル基、カルボン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基、複素環基、 $-B(R^a)(R^b)$ 、 $-OB(R^a)(R^b)$ 又は $-OSi(R^a)(R^b)(R^c)$ が挙げられる。ここで、 R^a 、 R^b 及び R^c は、各々水素原子、ハロゲン原子、又は1価の基を示し、1価の基の例としては、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、シクロアルキル基、シアノ基、ヒドロキシル基、ホルミル基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルボンアミノ基、オキシスルホニルアミノ基、スルホンアミド基、オキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アシル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシスルホニル基、スルファモイル基、カルボン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基、複素環基、及びこれらの誘導体が挙げられる。また、式(9)中、 R^{11} 、 R^{12} は、互いに結合して環を形成してもよく、この環は置換基を有していてもよい。また、各基は置換可能な基によって置換されていてもよい。

上記 R^{11} 、 R^{12} は、中でも、アルキル基、アリール基、及びこれらの誘導体、並びにこれらのフッ素置換誘導体からなる群より選ばれたものであることが好ましい。

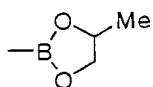
$-BR^{11}R^{12}$ の具体例としては、以下のものが挙げられる。



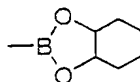
2-1



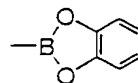
2-2



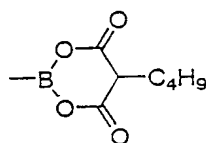
2-3



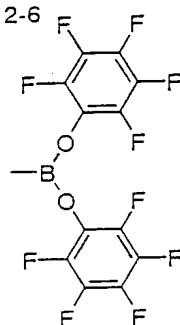
2-4



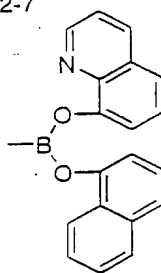
2-5



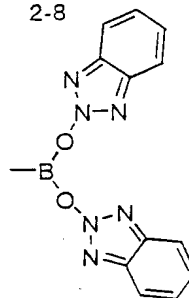
2-6



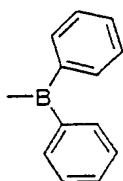
2-7



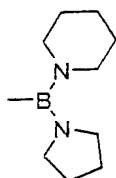
2-8



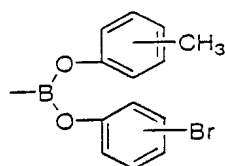
2-9



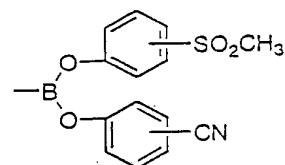
2-10



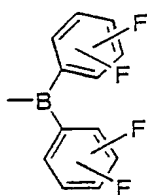
2-11



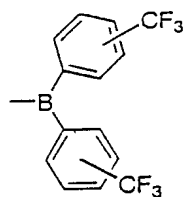
2-12



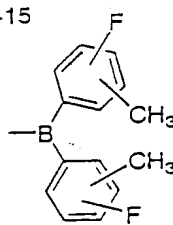
2-13



2-14



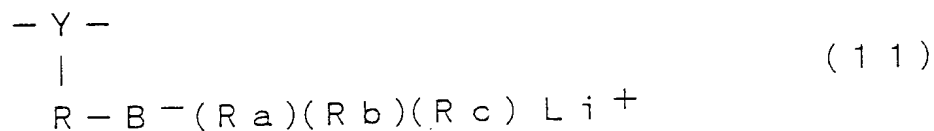
2-15



また、一般式(10)中、Zは活性水素化合物残基を表し、活性水素化合物の例としては、エチレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、ジグリセリン、ペンタエリトリール等が挙げられる。kは2～6の整数を示し、好ましくは2～4である。

(4) 四価ホウ素含有高分子

本発明で用いられる四価ホウ素含有高分子は、好ましくは、次の一般式 (11) で表される構造単位を分子中に有するものである。



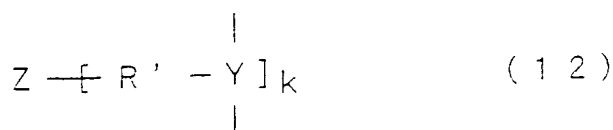
式 (11) 中、Y は重合性官能基の残基を表し、R は分子量が 40 以上で前記重合性官能基及びホウ素原子と結合しうる基を表す。R_a、R_b、R_c は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、各々ホウ素原子と結合しうる基を表す。

式 (11) 中、Y で表される重合性官能基残基は特に限定されるものではないが、その好ましい例としては、アクリロイル基、メタクリロイル基、アリル基、ビニル基、グリシジル基等の残基が挙げられる。

式 (11) 中の R も特に限定されないが、アルキルジオール残基、上記式 (2) で表される化合物 (A) 及び／又は上記式 (3) で表される化合物 (B) の重合体又は共重合体であることが好ましい。

さらに、式 (11) 中の R_a、R_b、R_c は、各々、水素原子、ハロゲン原子、又は 1 価の基を示し、1 価の基の例は、上記式 (9) の R¹¹、R¹² につき列挙したものと同一である。式 (11) 中の R_a、R_b、R_c は、互いに結合して環を形成してもよく、この環は置換基を有していてもよい。また、各基は置換可能な基によって置換されていてもよい。

上記式 (11) で表される構造単位を分子中に有する高分子化合物は、次の式 (12) で表される構造単位を分子中にさらに有することが好ましい。



式(12)中、Yは重合性官能基の残基を表し、Zは活性水素化合物の残基を表し、R'は分子量150以上の2価の基を表し、kは2～6の整数を表す。

式(12)中のYで表される重合性官能基残基も特に限定されるものではないが、好ましい具体例としては、上記一般式(11)のYについて挙げたのと同様のものが挙げられる。

また、Zで表される活性水素化合物残基も特に限定されないが、その例としては、上記式(10)のZについて挙げたのと同じものが挙げられる。kは2～6の整数を示し、好ましくは2～4である。

R'で表される2価の基は、上記式(2)で表される化合物(A)及び／又は上記式(3)で表される化合物(B)の重合体又は共重合体であることが好ましく、分子量は好ましくは150以上170万以下である。

さらに上記R'は、上記式(6)で表されるものであることが特に好ましい。

2. 高分子電解質

(1) 三価ホウ素含有高分子化合物を用いた高分子電解質

本発明の高分子電解質の一つ目のものは、上記のうちいずれかのイオン伝導性高分子化合物1種又は2種以上と、電解質塩とからなり、必要に応じて非水溶媒をさらに含有させたものである。

本発明で用いられる電解質塩は特に限定されないが、リチウム塩が好適に用いられ、その例としては、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiCl 、 LiF 、 LiBr 、 LiI およびこれらの誘導体が挙げられる。これらリチウム塩は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

電解質塩の濃度は、0.01 mol/kg～10 mol/kgであり、好ましくは0.2 mol/kg～6.0 mol/kgである。

非水溶媒は非プロトン性溶媒であることが好ましく、その例としては、カーボ

ネート類、ラクトン類、エーテル類、スルホラン類、およびジオキソラン類が挙げられる。これら非水溶媒は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

上記第1のイオン伝導性高分子化合物と非水溶媒の混合比は、重量比で1/99~99/1であり、好ましくは30/70~99/1であり、より好ましくは50/50~99/1である。

上記第2のイオン伝導性高分子化合物と非水溶媒の混合比は、重量比で1/99~99/1であり、好ましくは1/99~50/50であり、より好ましくは1/99~30/70である。

上記第3のイオン伝導性高分子化合物と非水溶媒の混合比は、重量比で1/99~99/1であり、好ましくは5/95~95/5であり、より好ましくは10/90~90/10である。

(2) 四価ホウ素含有高分子化合物を用いた高分子電解質

本発明の高分子電解質の二つ目は、上記した四価ホウ素含有高分子化合物のいずれか1種又は2種以上を必須成分として含有し、必要に応じて電解質塩及び/又は溶媒をさらに含有してなるものである。

電解質塩としては、リチウム塩が好ましく、その例は、上記第1の高分子電解質について挙げたものと同じである。リチウム塩は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

上記電解質塩の濃度は、好ましくは10 mol/kg以下であり、より好ましくは6.0 mol/kg以下である。

溶媒は非プロトン性溶媒であることが好ましく、その例は、やはり上記第1の高分子電解質について挙げたものと同じである。溶媒は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

四価ホウ素含有高分子と溶媒との混合比は、重量比で1/99~99/1であり、好ましくは5/95~95/5であり、より好ましくは10/90~90/

10である。

3. 電気デバイス

上記した本発明の高分子電解質は、種々の電気デバイスに適用可能であり、その例としては、電池、キャパシタ等が挙げられる。その中で代表的なものは電池であり、正極と負極とを上記のいずれかの高分子電解質を介して接合することにより得られる。

ここで正極には、リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な複合金属酸化物が用いられ、その例としてはコバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム、五酸化バナジウム等が挙げられる。

また負極には、リチウム金属、リチウム合金、もしくはリチウムイオンを可逆的に吸蔵及び放出することが可能な物質が用いられ、そのような物質の例としてはカーボン等が挙げられる。

4. 実施例

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

(1) モノマーA～E (式(3)で表される化合物(B)) の製造

・モノマーA

出発物質エチレングリコールモノブチルエーテル 1mol に水酸化カリウム 0.01mol を加え、攪拌しながら窒素置換を行った後、真空ポンプを用いて系内を減圧にした。次いで 120 °C に昇温し、モノマーとしてエチレンオキサイド 1mol を用いて反応させた。反応終了後、系内の温度が室温になるまで冷却し、ナトリウムメチラート 1.1mol のメタノール溶液を添加し、減圧しながら 50 °C までゆっくり昇温した。メタノールを完全に除去した後、エピクロロヒドリン 1.2mol を加え、4 時間反応させた。反応終了後、吸着処理を行い、減圧脱水後濾過することにより目的物を得た。

・モノマーB

出発物質としてエチレングリコールモノメチルエーテルを用い、モノマーとしてエチレンオキサイド 9mol を用いた以外はモノマーAと同様にして目的物を得た。

・モノマーC

出発物質としてエチレングリコールモノプロピルエーテルを用い、モノマーとしてエチレンオキサイド 2mol を用いた以外はモノマーAと同様にして目的物を得た。

・モノマーD

出発物質としてエチレングリコールモノエチルエーテルを用い、モノマーとしてエチレンオキサイド 49mol を用いた以外はモノマーAと同様にして目的物を得た。

・モノマーE

出発物質としてエチレングリコールモノメチルエーテルを用い、モノマーとしてエチレンオキサイド 9mol を用いた以外はモノマーAと同様にして目的物を得た。

(2) 第1のイオン伝導性高分子化合物についての実施例・比較例

[イオン伝導性高分子化合物の製造]

・化合物A-1

トルエン 500g に水酸化カリウム 1mol を加え、攪拌しながら窒素置換し、真空ポンプを用いて系内を減圧にした。次いで 120 °Cに昇温し、モノマーとしてエチレンオキサイド 38000mol を用いて反応させた。反応終了後、系内の温度が 60 °Cになるまで冷却した。硫酸を用いて弱酸性になるまで中和した後、酸・アルカリ吸着処理を行った。再び 120 °Cまで昇温し、減圧脱水後、生成物を濾過することによりジオールを得た。得られたジオールとボランを、ジクロロメタン中室温で逐次反応させることにより目的物を得た。

・化合物A-2

プロピレンオキサイド 28000mol をモノマーとして用いた以外は化合物 A-1 と同様にして目的物を得た。

・化合物 A-3

エチレンオキサイド 1500mol と 1,2-エポキシヘキサン 600mol をモノマーとして用いた以外は化合物 A-1 と同様にして目的物を得た。

・化合物 A-4

エチレンオキサイド 2mol とブチレンオキサイド 1mol をモノマーとして用いた以外は化合物 A-1 と同様にして目的物を得た。

・化合物 A-5

エチレンオキサイド 300mol と 1,2-エポキシペンタン 20mol をモノマーとして用いた以外は化合物 A-1 と同様にして目的物を得た。

・化合物 B-1

モノマー A 600mol をモノマーとして用いた以外は化合物 A-1 と同様にして目的物を得た。

・化合物 B-2

エチレンオキサイド 50mol とモノマー B 15mol をモノマーとして用いた以外は化合物 A-1 と同様にして目的物を得た。

・化合物 B-3

エチレンオキサイド 1mol とモノマー C 1mol をモノマーとして用いた以外は化合物 A-1 と同様にして目的物を得た。

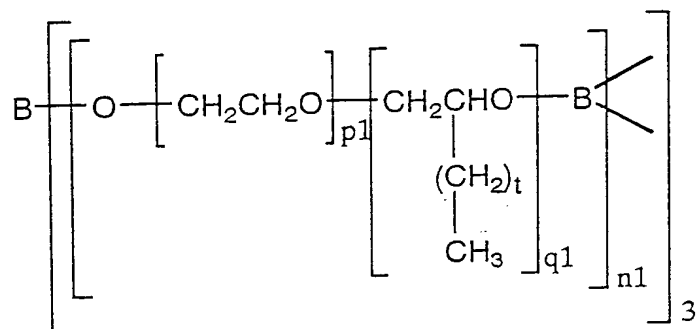
・化合物 B-4

エチレンオキサイド 1600mol とモノマー D 400mol をモノマーとして用いた以外は化合物 A-1 と同様にして目的物を得た。

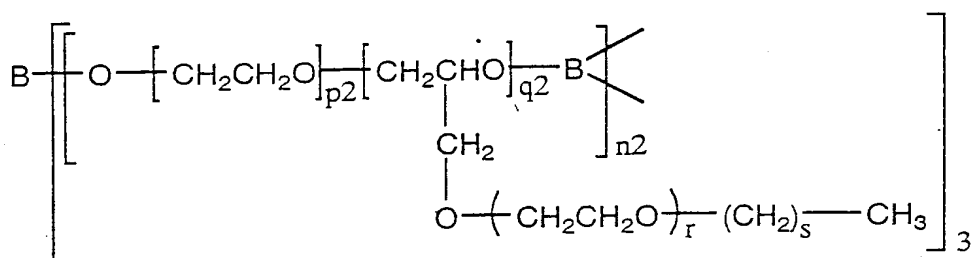
・化合物 B-5

エチレンオキサイド 10mol とモノマー E 10mol をモノマーとして用いた以外は化合物 A-1 と同様にして目的物を得た。

上記製造例により得られた一般式（５）で表わされる化合物 A-1 ～ A-5、B-1 ～ B-5 の構造は、次の化学式及び表に示す通りである。



化合物	p1	q1	t	n1
A-1	38000	0	0	1
A-2	0	28000	0	1
A-3	1500	600	3	4
A-4	2	1	1	13
A-5	300	20	2	7



化合物	p2	q2	r	s	n2
B-1	0	600	2	3	4
B-2	50	15	10	0	8
B-3	1	1	3	2	13
B-4	1600	400	50	1	2
B-5	10	10	10	0	8

[高分子電解質の製造]

・実施例 1

化合物 A-1 1g と LiBF₄ 1mol/kg を γ-ブチロラクトン (GBL) 2.3g に 80 °C で溶解させ、ガラス板間に流し込んだ後冷却することにより、厚さ 500 μm の高分子電解質を得た。

・実施例 2

化合物 A-2 1g と LiPF_6 0.01mol/kg をアセトニトリル 0.2g に 80 °C で溶解させ、ガラス板間に流し込んだ後冷却し、アセトニトリルを減圧留去することにより、厚さ 500 μm の高分子電解質を得た。

・実施例 3 ～ 9

イオン伝導性高分子化合物、電解質塩の種類及び量として次表 1 に示したものをそれぞれ用いた以外は実施例 2 と同様にして高分子電解質を得た。

・実施例 10 ～ 12

イオン伝導性高分子化合物、電解質塩、非プロトン性溶媒の種類及び量として次表 1 に示したものをそれぞれ用いた以外は実施例 1 と同様にして高分子電解質を得た。

・比較例 1, 2

イオン伝導性高分子化合物、電解質塩の種類及び量として次表 1 に示したものをそれぞれ用いた以外は実施例 2 と同様にして高分子電解質を得た。

・比較例 3

イオン伝導性高分子化合物として分子量が 100 万のポリエチレンオキシド (PEO) を用い、塩の種類及び量として次表 1 に示したものをそれぞれ用いた以外は実施例 2 と同様にして高分子電解質を得た。

[リチウムイオン輸率の測定]

上記実施例及び比較例により得られた高分子電解質を直径 13 mm の円形に打ち抜き、同径のリチウム金属電極で挟み、直流分極法によりリチウムイオン輸率を測定した。結果を表 1 に併せ示す。

表 1

実施例	イオン伝導性高分子	電解質塩とその濃度 (mol/kg)	非プロトン性溶媒	リチウムイオン輸率
1	A-1 1g	LiBF ₄	GBL 2.3g	0.85
2	A-2 1g	LiPF ₆	—	0.81
3	A-3 1g	LiClO ₄	—	0.83
4	A-4 1g	LiAsF ₆	—	0.75
5	A-5 1g	LiCF ₃ SO ₃	—	0.82
6	B-1 1g	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	—	0.85
7	B-2 1g	LiN(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂	—	0.84
8	B-3 1g	LiC(CF ₃ SO ₂) ₃	—	0.78
9	B-4 1g	LiCl	—	0.80
10	B-5 1g	LiF	EC 0.5g, DO 0.5g	0.82
11	A-3 1g	LiBr	EC 0.5g, SL 0.5g	0.80
12	B-2 1g	LiI	EC 0.5g, DME 0.5g	0.81
比較例				
1	A-1 1g	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	—	0.60
2	B-1 1g	LiCl	—	測定不能
3	PEO 1g	LiBF ₄	—	0.08

※EC:エチレンカーボネート, GBL:γ-ブチロラクトン, DO:1,3-ジオキソラン

DME:1,2-ジメトキシエタン, SL:スルホラン

(3) 第2のイオン伝導性高分子化合物についての実施例・比較例

[一般式(8)で表わされる化合物の製造]

・化合物 A-1

トルエン 500g に水酸化カリウム 1mol を加え、攪拌しながら窒素置換し、真空ポンプを用いて系内を減圧にした。120 °C に昇温し、モノマーとしてエチレンオキサイド 38000mol を用いて反応させた。反応終了後、系内の温度が室温になるまで冷却し、ナトリウムメチラート 1.1mol のメタノール溶液を添加し、減圧しながら 50 °C までゆっくり昇温した。メタノールを完全に除去して放冷した後、トルエン 1kg を添加し、アクリル酸クロライド 1mol を加えて4時間反応させた。酸・アルカリ吸着処理を行った後濾過し、減圧下トルエンを除去することで重合性官能基を持つモノオールを得た。得られたモノオール 3mol とボラン 1mol をジクロロメタン中室温で反応させることにより目的物を得た。

・化合物 A-2

プロピレンオキサイド 28000mol をモノマーとして用い、アクリル酸クロライドの代わりにメタクリル酸クロライドを用いた以外は化合物 A-1 と同様にして目的物を得た。

・化合物 A-3

エチレンオキサイド 1500mol と 1,2-エポキシヘキサン 600mol をモノマーとして用い、アクリル酸クロライドの代わりに塩化アリルを用いた以外は化合物 A-1 と同様にして目的物を得た。

・化合物 A-4

エチレンオキサイド 2mol とブチレンオキサイド 1mol をモノマーとして用い、アクリル酸クロライドの代わりに塩化ビニルを用いた以外は化合物 A-1 と同様にして目的物を得た。

・化合物 A-5

エチレンオキサイド 300mol と 1,2-エポキシペンタン 20mol をモノマーとし

て用いた以外は化合物 A-1 と同様にして目的物を得た。

・化合物 B-1

モノマーとしてモノマー A 600mol を用いた以外は化合物 A-1 と同様にして目的物を得た。

・化合物 B-2

エチレンオキシド 50mol とモノマー B 15mol をモノマーとして用いた以外は化合物 A-2 と同様にして目的物を得た。

・化合物 B-3

エチレンオキシド 1mol とモノマー C 1mol をモノマーとして用いた以外は化合物 A-3 と同様にして目的物を得た。

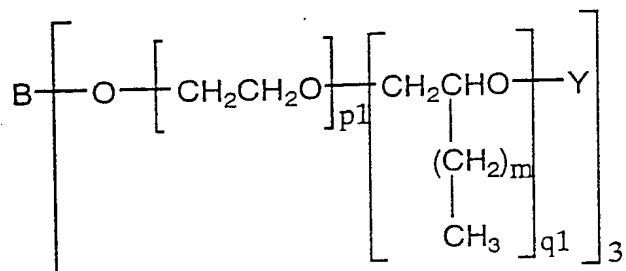
・化合物 B-4

エチレンオキシド 1600mol とモノマー D 400mol をモノマーとして用いた以外は化合物 A-4 と同様にして目的物を得た。

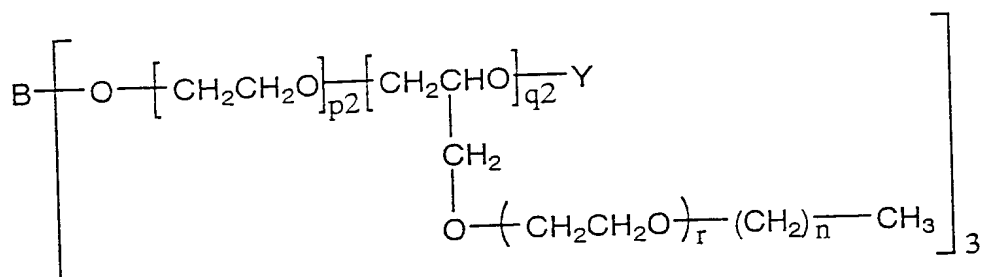
・化合物 B-5

エチレンオキシド 10mol とモノマー E 10mol をモノマーとして用いた以外は化合物 A-5 と同様にして目的物を得た。

上記により得られた式 (8) で表される化合物 A-1 ~ A-5、B-1 ~ B-5 の構造は、次の化学式及び表に示す通りである。



化合物	p1	q1	m	Y
A-1	38000	0	0	アクリロイル基
A-2	0	28000	0	メタクロイル基
A-3	1500	600	3	アリル基
A-4	2	1	1	ビニル基
A-5	300	20	2	アクリロイル基



化合物	p2	q2	r	n	Y
B-1	0	600	2	3	アクリロイル基
B-2	50	15	10	0	メタクロイル基
B-3	1	1	3	2	アリル基
B-4	1600	400	50	1	ビニル基
B-5	10	10	10	0	アクリロイル基

[高分子電解質の製造]

・実施例 1

化合物 A-1 1g、LiBF₄ 1mol/kg、及びアゾイソブチロニトリル (AIBN) 0.01g を γ-ブチロラクトン (GBL) 2.3g に 40 °C で溶解させ、ガラス板間に流し込んだ後、80 °C で 2 時間放置して、厚さ 500 μm の高分子電解質を得た。

・実施例 2

化合物 A-2 1g、LiPF₆ 0.01mol/kg、及び AIBN 0.01g を、アセトニトリル 0.2g に 40 °C で溶解させ、ガラス板間に流し込んだ後、80 °C で 2 時間放置後、アセトニトリルを減圧留去することにより、厚さ 500 μm の高分子電解質を得た。

・実施例 3 ~ 9

一般式 (8) で表される化合物、電解質塩の種類及び量として次表 2 に示したものをそれぞれ用いた以外は、実施例 2 と同様にして高分子電解質を得た。

・実施例 10 ~ 12

一般式 (8) で表される化合物、電解質塩、非プロトン性溶媒の種類及び量として次表 2 に示したものをそれぞれ用いた以外は、実施例 1 と同様にして高分子電解質を得た。

・ 比較例 1, 2

一般式 (8) で表される化合物、電解質塩の種類及び量として次表 2 に示したものをそれぞれ用いた以外は、実施例 2 と同様にして高分子電解質を得た。

・ 比較例 3

分子量が 100 万のポリエチレンオキシド (PEO) 1g、 LiBF_4 1mol/kg をアセトニトリル 0.2g に 40 °C で溶解させ、ガラス板間に流し込んだ後、アセトニトリルを減圧留去することで、厚さ 500 μm の高分子電解質を得た。

[リチウムイオン輸率の測定]

上記実施例及び比較例により得られた高分子電解質を直径 13 mm の円形に打ち抜き、同径のリチウム金属電極で挟み、直流分極法によりリチウムイオン輸率を測定した。結果を次表 2 に併せ示す。

表 2

実施例	化合物	電解質塩とその濃度 (mol/kg)	非プロトン性溶媒	リチウムイオン輸率
1	A-1 1g	LiBF ₄	GBL 2.3g	0.84
2	A-2 1g	LiPF ₆	—	0.82
3	A-3 1g	LiClO ₄	—	0.82
4	A-4 1g	LiAsF ₆	—	0.76
5	A-5 1g	LiCF ₃ SO ₃	—	0.83
6	B-1 1g	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	—	0.84
7	B-2 1g	LiN(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂	—	0.85
8	B-3 1g	LiC(CF ₃ SO ₂) ₃	—	0.77
9	B-4 1g	LiCl	—	0.81
10	B-5 1g	LiF	EC 0.5g, DO 0.5g	0.83
11	A-3 1g	LiBr	EC 0.5g, SL 0.5g	0.79
12	B-2 1g	LiI	EC 0.5g, DME 0.5g	0.82
比較例				
1	A-1 1g	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	—	0.59
2	B-1 1g	LiCl	—	測定不能
3	PEO 1g	LiBF ₄	—	0.08

※EC: エチレンカーボネート, GBL: γ-ブチロラクトン, DO: 1,3-ジオキソラン

DME: 1,2-ジメトキシエタン, SL: スルホラン

(4) 第3のイオン伝導性高分子化合物についての実施例・比較例

[一般式(9)で表される化合物の製造]

・化合物A-1

トルエン 500g に水酸化カリウム 1mol を加え、攪拌しながら窒素置換し、真空ポンプを用いて系内を減圧にした。120 °Cに昇温しモノマーとしてエチレンオキサイド 220mol を用いて反応させた。反応終了後、系内の温度が室温になるまで冷却し、ナトリウムメチラート 1.1mol のメタノール溶液を添加し、減圧しながら 50 °Cまでゆっくり昇温した。メタノールを完全に除去した後、放冷してトルエン 1kg を添加し、アクリル酸クロライド 1mol を加え、4 時間反応させた。酸・アルカリ吸着処理を行った後濾過し、減圧下トルエンを除去することで重合性官能基を持つモノオールを得た。得られたモノオール 1mol、メタノール 2mol とボラン 1mol をジクロロメタン中室温で反応させることにより目的物を得た。

・化合物A-2

プロピレンオキサイド 240mol をモノマーとして用い、アクリル酸クロライドの代わりにメタクリル酸クロライドを用いた以外は化合物A-1と同様にして重合性官能基を持つモノオールを合成した。得られたモノオール 1mol、オクタノール 2mol とボラン 1mol をジクロロメタン中室温で反応させることにより目的物を得た。

・化合物A-3

エチレンオキサイド 30mol と 1,2-エポキシヘキサン 8mol をモノマーとして用い、アクリル酸クロライドの代わりに塩化アリルを用いた以外は化合物A-1と同様にして重合性官能基を持つモノオールを合成した。得られたモノオール 1mol、ビフェニル-2,2'-ジオール 1mol とボラン 1mol をジクロロメタン中室温で反応させることにより目的物を得た。

・化合物A-4

エチレンオキサイド 3mol をモノマーとして用い、アクリル酸クロライドの代

わりに塩化ビニルを用いた以外は化合物 A-1 と同様にして重合性官能基を持つモノオールを合成した。得られたモノオール 1mol、カテコール 1mol とボラン 1mol をジクロロメタン中室温で反応させることにより目的物を得た。

・化合物 A-5

エチレンオキサイド 15mol と 1,2-エポキシペンタン 4mol をモノマーとして用いた以外は化合物 A-1 と同様にして重合性官能基を持つモノオールを合成した。得られたモノオール 1mol、3,4-ジフルオロブロモベンゼン 2mol とボラン 1mol をジクロロメタン中室温で反応させることにより目的物を得た。

・化合物 A-6

モノマー A 240mol をモノマーとして用いた以外は化合物 A-1 と同様にして重合性官能基を持つモノオールを合成した。得られたモノオール 1mol、エチレングリコールモノメチルエーテル 2mol とボラン 1mol をジクロロメタン中室温で反応させることにより目的物を得た。

・化合物 A-7

エチレンオキサイド 15mol とモノマー B 5mol をモノマーとして用いた以外は化合物 A-2 と同様にして重合性官能基を持つモノオールを合成した。得られたモノオール 1mol、フェノール 2mol とボラン 1mol をジクロロメタン中室温で反応させることにより目的物を得た。

・化合物 A-8

エチレンオキサイド 1mol とモノマー C 1mol をモノマーとして用いた以外は化合物 A-3 と同様にして重合性官能基を持つモノオールを合成した。得られたモノオール 1mol、p-ニトロフェノール 2mol とボラン 1mol をジクロロメタン中室温で反応させることにより目的物を得た。

・化合物 A-9

エチレンオキサイド 10mol とモノマー D 3mol をモノマーとして用いた以外は化合物 A-4 と同様にして重合性官能基を持つモノオールを合成した。得られ

たモノオール 1mol、1,8-ジナフトール 1mol とボラン 1mol をジクロロメタン中室温で反応させることにより目的物を得た。

・化合物 A-10

エチレンオキシド 10mol とモノマー E 2mol をモノマーとして用いた以外は化合物 A-5 と同様にして重合性官能基を持つモノオールを合成した。得られたモノオール 1mol、ブromoベンゼン 2mol とボラン 1mol をジクロロメタン中室温で反応させることにより目的物を得た。

[一般式 (10) で表される化合物の製造]

・化合物 B-1

出発物質エチレングリコール 0.5mol に水酸化カリウム 0.01mol を加え、攪拌しながら窒素置換し、真空ポンプを用いて系内を減圧にした。次いで 120 °C に昇温し、モノマーとしてエチレンオキシド 38000mol を用いて反応させた。反応終了後、系内の温度が室温になるまで冷却し、ナトリウムメチラート 1.1mol のメタノール溶液を添加し、減圧しながら 50 °C までゆっくり昇温した。メタノールを完全に除去して放冷した後、トルエン 1kg を添加し、アクリル酸クロライド 1mol を加えて 4 時間反応させた。酸・アルカリ吸着処理を行った後濾過し、減圧下トルエンを除去することで目的物を得た。

・化合物 B-2

出発物質としてグリセリン 0.33mol を用い、プロピレンオキシド 28000mol をモノマーとして用い、アクリル酸クロライドの代わりにメタクリル酸クロライドを用いた以外は化合物 B-1 と同様にして目的物を得た。

・化合物 B-3

出発物質としてジグリセリン 0.25mol を用い、エチレンオキシド 150mol と 1,2-エポキシヘキサン 600mol をモノマーとして用い、アクリル酸クロライドの代わりに塩化アシルを用いた以外は化合物 B-1 と同様にして目的物を得た。

・化合物 B-4

出発物質としてエチレングリコール 0.5mol を用い、エチレンオキサイド 2mol とブチレンオキサイド 1mol をモノマーとして用い、アクリル酸クロライドの代わりに塩化ビニルを用いた以外は化合物 B-1 と同様にして目的物を得た。

・化合物 B-5

出発物質としてグリセリン 0.33mol を用い、エチレンオキサイド 300mol と 1,2-エポキシペンタン 20mol をモノマーとして用いた以外は化合物 B-1 と同様にして目的物を得た。

・化合物 B-6

モノマー A 600mol をモノマーとして用いた以外は化合物 B-1 と同様にして目的物を得た。

・化合物 B-7

エチレンオキサイド 50mol とモノマー B 15mol をモノマーとして用いた以外は化合物 B-2 と同様にして目的物を得た。

・化合物 B-8

エチレンオキサイド 1mol とモノマー C 1mol をモノマーとして用いた以外は化合物 B-3 と同様にして目的物を得た。

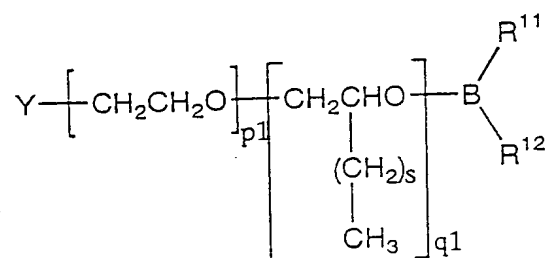
・化合物 B-9

エチレンオキサイド 1600mol とモノマー D 400mol をモノマーとして用いた以外は化合物 B-4 と同様にして目的物を得た。

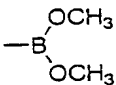
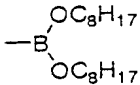
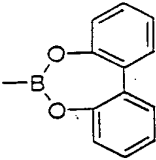
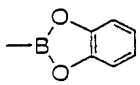
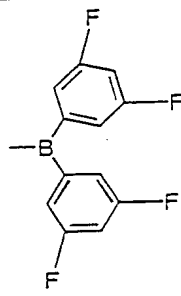
・化合物 B-10

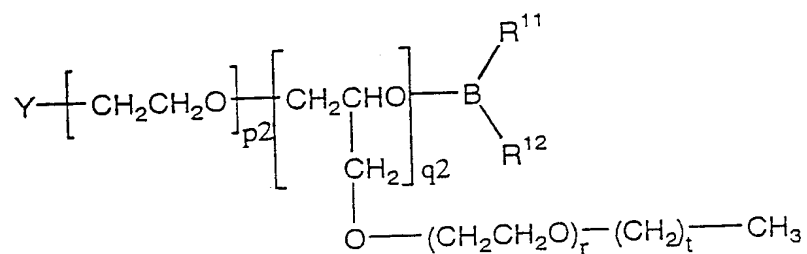
エチレンオキサイド 10mol とモノマー E 10mol をモノマーとして用いた以外は化合物 B-5 と同様にして目的物を得た。

上記により得られた一般式 (9) で表わされる化合物 A-1 ~ A-10、及び一般式 (10) で表わされる化合物 B-1 ~ B-10 の構造は、次の化学式及び表に示す通りである。

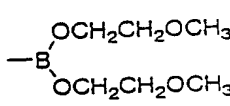
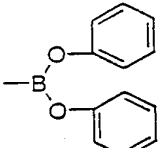
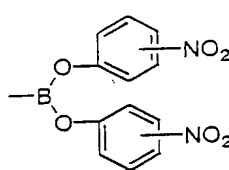
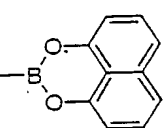
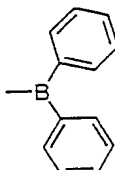


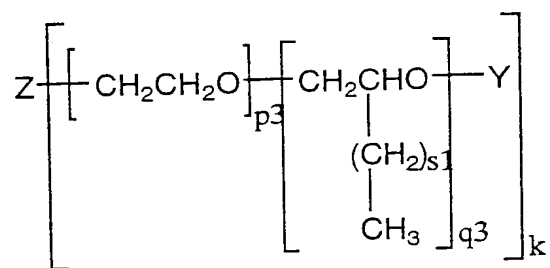
化合物	p1	q1	s	Y	B(R ¹¹)(R ¹²)
A-1	220	0	0	アクリロイル基	1-1
A-2	0	240	1	メタクリロイル基	1-4
A-3	30	8	3	アリル基	1-17
A-4	3	0	0	ビニル基	2-4
A-5	15	4	2	アクリロイル基	2-13

1-1	1-4	1-17	2-4	2-13
				



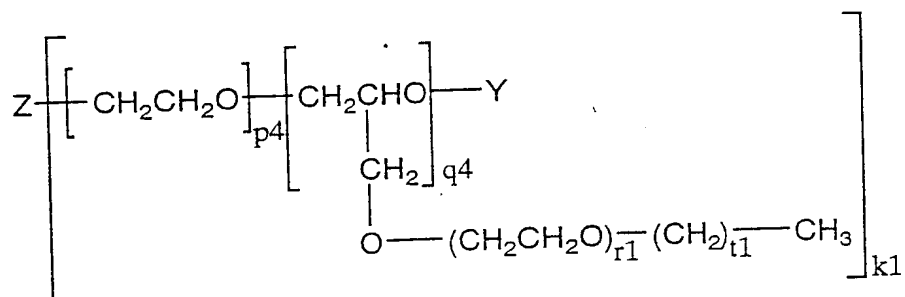
化合物	p2	q2	r	t	Y	B(R ¹¹)(R ¹²)
A-6	0	240	2	3	アクリロイル基	1-5
A-7	15	5	10	0	メタクリロイル基	1-10
A-8	1	1	3	2	アリル基	1-13
A-9	10	3	50	1	ビニル基	1-24
A-10	10	2	10	0	アクリロイル基	2-9

1-5	1-10	1-13	1-24	2-9
				



Zは活性水素残基

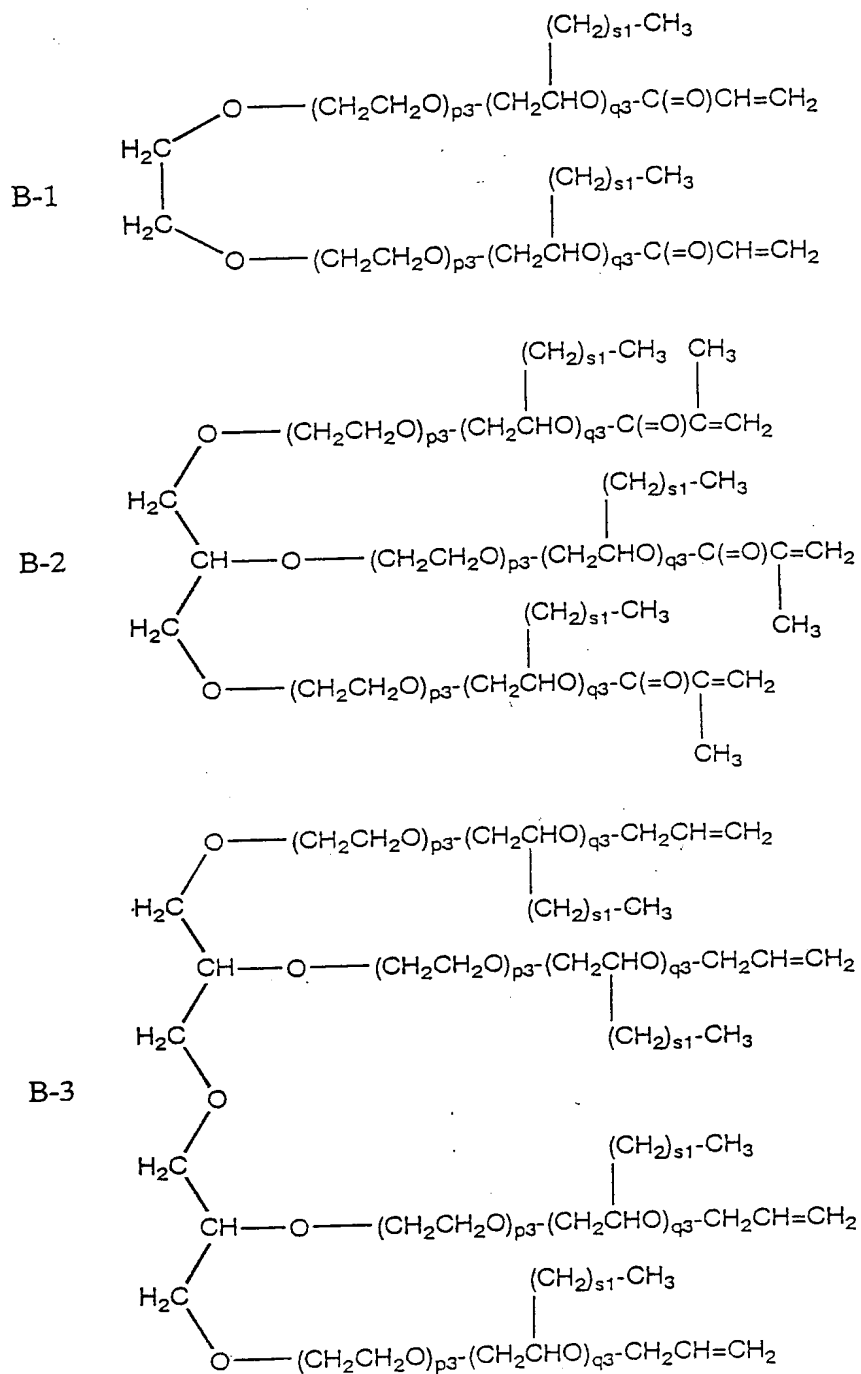
化合物	p3	q3	s1	Y	k
B-1	38000	0	0	アクリロイル基	2
B-2	0	28000	1	メタクリロイル基	3
B-3	150	600	3	アリル基	4
B-4	2	1	1	ビニル基	2
B-5	300	20	2	アクリロイル基	3

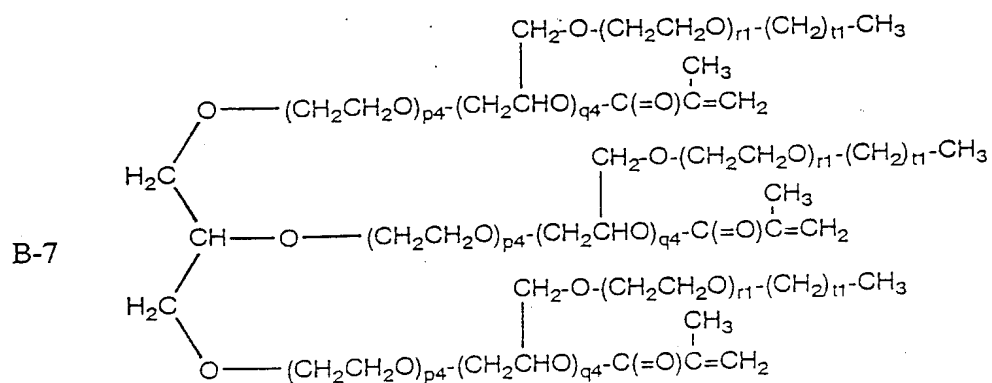
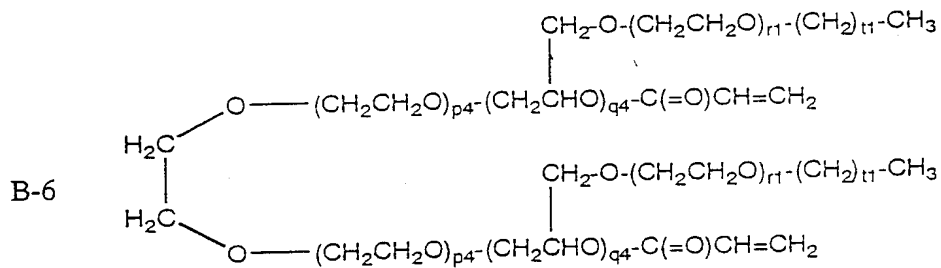
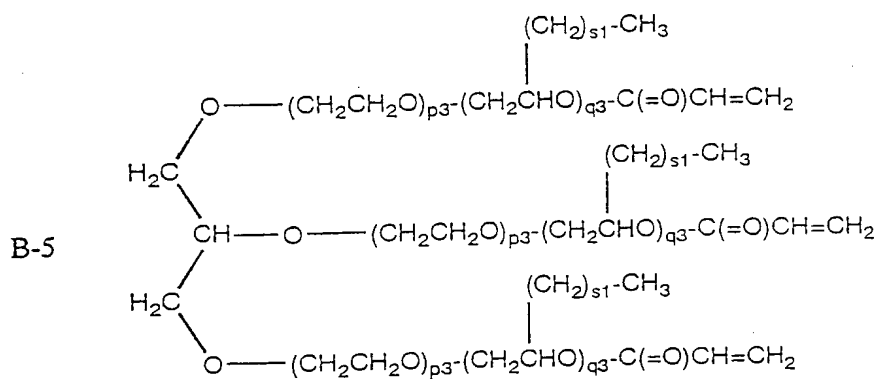
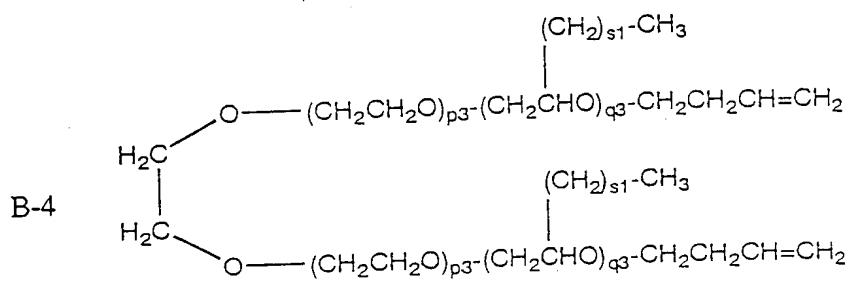


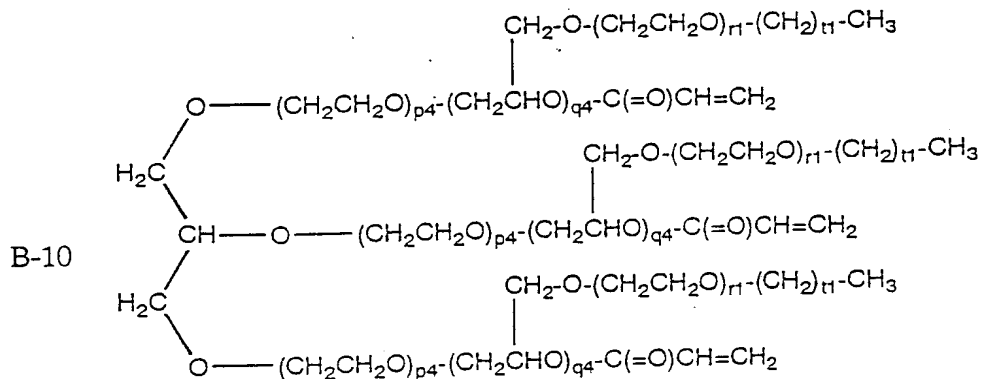
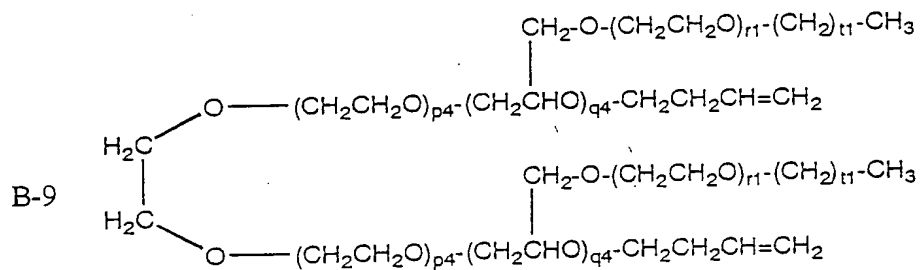
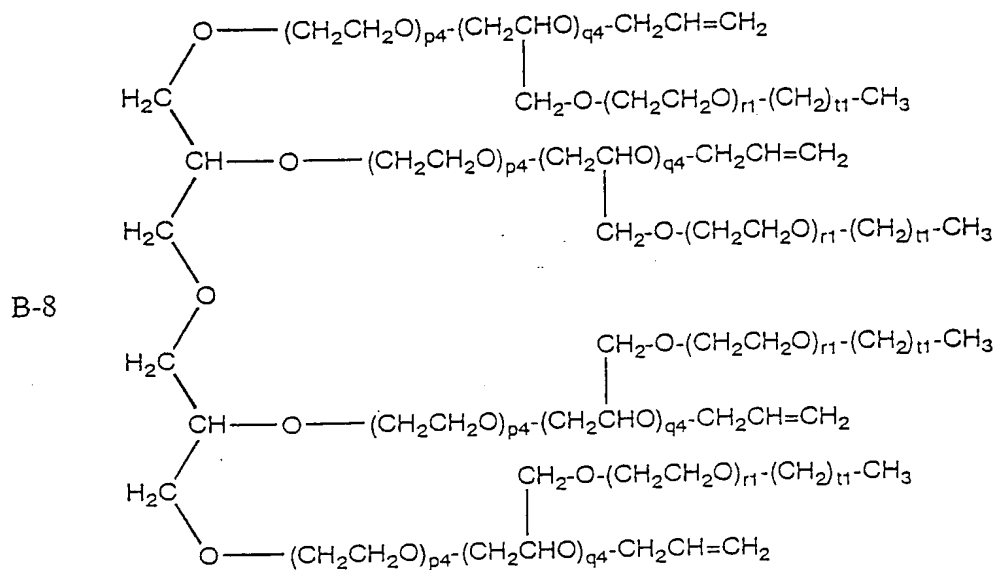
Zは活性水素残基

化合物	p4	q4	r1	t1	Y	k1
B-6	0	600	2	3	アクリロイル基	2
B-7	50	15	10	0	メタクリロイル基	3
B-8	1	1	3	2	アリル基	4
B-9	1600	400	50	1	ビニル基	2
B-10	10	10	10	0	アクリロイル基	3

上記一般式（10）で表される化合物 B-1 ～ B-10 のより具体的な構造は、以下の通りである。







[高分子電解質の製造]

・実施例 1

化合物 A-1 1g と B-10 9g、 LiBF_4 1mol/kg、アゾイソブチロニトリル(AIBN) 0.01g を γ -ブチロラクトン(GBL) 1.2g に加えて 40 °C で溶解させ、ガラス板間に流し込んだ後、80 °C で 2 時間放置することで、厚さ 500 μm の高分子電解質を得た。

・実施例 2

化合物 A-2 2g と B-8 8g、 LiPF_6 0.01mol/kg、AIBN 0.01g をアセトニトリル 0.2g に 40 °C で溶解させ、ガラス板間に流し込んで 80 °C で 2 時間放置後、アセトニトリルを減圧留去することで、厚さ 500 μm の高分子電解質を得た。

・実施例 3 ～ 9

上記一般式 (9) 又は (10) で表される化合物、電解質塩の種類及び量として次表 3 にそれぞれ示したものをを用いた以外は実施例 2 と同様にして高分子電解質を得た。

・実施例 10 ～ 12

上記一般式 (9) 又は (10) で表される化合物、電解質塩、非プロトン性溶媒の種類及び量として次表 3 にそれぞれ示したものをを用いた以外は実施例 1 と同様にして高分子電解質を得た。

・比較例 1, 2

上記一般式 (9) 又は (10) で表される化合物、電解質塩の種類及び量として次表 3 にそれぞれ示したものをを用いた以外は実施例 2 と同様にして高分子電解質を得た。

・比較例 3

分子量が 100 万のポリエチレンオキシド(PEO)1g、 LiBF_4 1mol/kg をアセトニトリル 0.2g に 40 °C で溶解させ、ガラス板間に流し込んだ後、アセトニトリルを減圧留去することで、厚さ 500 μm の高分子電解質を得た。

[リチウムイオン輸率の測定]

上記実施例及び比較例により得られた高分子電解質を直径 13 mm の円形に打ち抜き、同径のリチウム金属電極で挟み、直流分極法によりリチウムイオン輸率を測定した。結果を表 3 に併せ示す。

表 3

実施例	化合物	電解質塩とその濃度 (mol/kg)	非プロトン性溶媒	リチウムイオン輸率
1	A-1 1g B-10 9g	LiBF ₄	GBL 1.2g	0.86
2	A-2 2g B-8 8g	LiPF ₆	—	0.84
3	A-3 3g B-3 7g	LiClO ₄	—	0.84
4	A-4 4g B-2 6g	LiAsF ₆	—	0.82
5	A-5 5g B-9 5g	LiCF ₃ SO ₃	—	0.83
6	A-6 6g B-9 4g	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	—	0.86
7	A-7 7g B-5 3g	LiN(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂	—	0.84
8	A-8 8g B-1 2g	LiC(CF ₃ SO ₂) ₃	—	0.79
9	A-9 9g B-7 1g	LiCl	—	0.77
10	A-10 1g B-6 7g	LiF	EC 1.5g, DO 2.5g	0.83
11	A-3 1g B-3 6g	LiBr	EC 0.5g, SL 0.5g	0.81
12	A-2 1g B-7 5g	LiI	EC 27g, DME 27g	0.79
比較例				
1	A-1 1g B-7 10g	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	—	0.60
2	A-1 10g B-5 1g	LiCl	—	測定不能
3	PEO 1g	LiBF ₄	—	0.08

※EC:エチレンカーボネート, GBL:γ-ブチロラクトン, DO:1,3-ジオキソラン
DME:1,2-ジメトキシエタン, SL:スルホラン

(5) 四価ホウ素含有高分子化合物についての実施例・比較例

[高分子化合物前駆体の製造]

・化合物 A-1

トルエン 100ml に 1,4-ブタンジオール 2mol、アクリル酸 2mol、硫酸 0.1ml、ハイドロキノン 0.001mol を溶解させ、生成する水を除去しながら 4 時間還流した。反応終了後、溶媒を減圧留去して、アセトンで溶離液とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより、アクリル酸 4-ヒドロキシブチルエステルを得た。得られたアクリル酸 4-ヒドロキシブチルエステル 1mol、カテコール 1mol、ボラン 1mol をジクロロメタン中室温で反応させ、さらに LiBr を 1 mol 添加し溶解させることで目的物を得た。

・化合物 A-2

1,4-ブタンジオールのかわりに、1,8-オクタンジオールを用い、アクリル酸 8-ヒドロキシオクチルエステルを得た。得られたアクリル酸 8-ヒドロキシオクチルエステル 1mol、サリチル酸 1mol、ボラン 1mol をジクロロメタン中室温で反応させ、さらに MeOLi を 1 mol 添加し溶解させることで目的物を得た。

・化合物 A-3

トルエン 500g に水酸化カリウム 1mol を加え、攪拌しながら窒素置換し、真空ポンプを用いて系内を減圧にした。120 °C に昇温しモノマーとしてエチレンオキサイド 220mol を用いて反応させた。反応終了後、系内の温度が室温になるまで冷却し、ナトリウムメチレート 1.1mol のメタノール溶液を添加し、減圧しながら 50 °C までゆっくり昇温した。メタノールを完全に除去した後、放冷してトルエン 1kg を添加し、アクリル酸クロライド 1mol を加え、4 時間反応させた。酸・アルカリ吸着処理を行った後濾過し、減圧下トルエンを除去することで重合性官能基を持つモノオールを得た。得られたモノオール 1mol、2,3-ナフタレンジオール 1mol とボラン 1mol を、ジクロロメタン中室温で反応させ、さらに LiCl を 1mol 添加し、溶解させることで目的物を得た。

・化合物 A-4

プロピレンオキシド 240mol をモノマーとして用い、アクリル酸クロライドの代わりにメタクリル酸クロライドを用いた以外は化合物 A-1 と同様にして重合性官能基を持つモノオールを合成した。得られたモノオール 1mol、ビフェニル-2,2'-ジオール 1mol とボラン 1mol をジクロロメタン中室温で反応させ、さらに LiBr を 1mol 添加し、溶解させることにより目的物を得た。

・化合物 A-5

エチレンオキシド 30mol と 1,2-エポキシヘキサン 8mol をモノマーとして用い、アクリル酸クロライドの代わりに塩化アリルを用いた以外は化合物 A-1 と同様にして重合性官能基を持つモノオールを合成した。得られたモノオール 1mol、マロン酸 1mol とボラン 1mol をジクロロメタン中室温で反応させ、さらに LiI を 1mol 添加し、溶解させることにより目的物を得た。

・化合物 A-6

エチレンオキシド 4mol をモノマーとして用い、アクリル酸クロライドの代わりに塩化ビニルを用いた以外は化合物 A-1 と同様にして重合性官能基を持つモノオールを合成した。得られたモノオール 1mol、t-BuOLi を 40 °C でエチレングリコールジメチルエーテルに溶解させ、フルオロフェノール 3mol とボラン 1mol を室温でジクロロメタン中反応させた生成物を添加して目的物を得た。

・化合物 A-7

モノマー A 240mol をモノマーとして用いた以外は化合物 A-3 と同様にして重合性官能基を持つモノオールを合成した。得られたモノオール 1mol、t-BuOLi を 40 °C でエチレングリコールジメチルエーテルに溶解させ、1,1,1-トリフルオロエタノール 3mol とボラン 1mol を室温でジクロロメタン中反応させた生成物を添加して目的物を得た。

・化合物 A-8

エチレンオキシド 15mol とモノマー B 5mol をモノマーとして用いた以外

は化合物 A-4 と同様にして重合性官能基を持つモノオールを合成した。得られたモノオール 1mol、t-BuOLi を 40 °C でエチレングリコールジメチルエーテルに溶解させ、ヘキサフルオロフェノール 3mol とトリクロロボラン 1mol を室温でジクロロメタン中反応させた生成物を添加して目的物を得た。

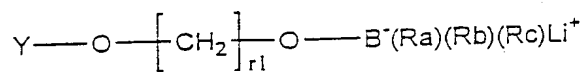
・化合物 A-9

エチレンオキシド 1mol とモノマー C 1mol をモノマーとして用いた以外は化合物 A-5 と同様にして重合性官能基を持つモノオールを合成した。得られたモノオール 1mol、t-BuOLi を 40 °C でエチレングリコールジメチルエーテルに溶解させ、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール 3mol とボラン 1mol を室温でジクロロメタン中反応させた生成物を添加して目的物を得た。

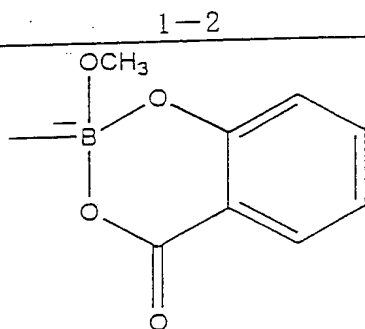
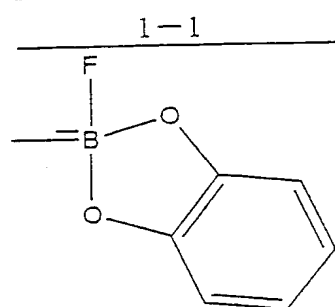
・化合物 A-10

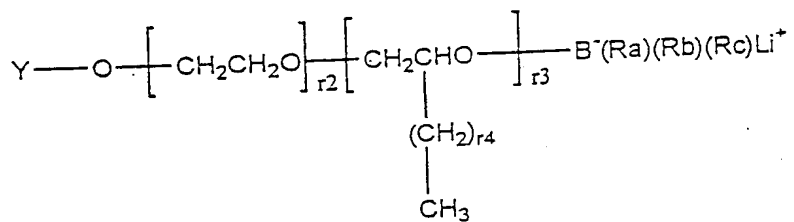
エチレンオキシド 10mol とモノマー E 2mol をモノマーとして用いた以外は化合物 A-4 と同様にして重合性官能基を持つモノオールを合成した。得られたモノオール 1mol、t-BuOLi を 40 °C でエチレングリコールジメチルエーテルに溶解させ、2-トリフルオロメチル-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール 3mol とボラン 1mol を室温でジクロロメタン中反応させた生成物を添加して目的物を得た。

上記により得られた化合物 A-1 ~ A-10 の構造は、それぞれ次の化学式及び表に示す通りである。

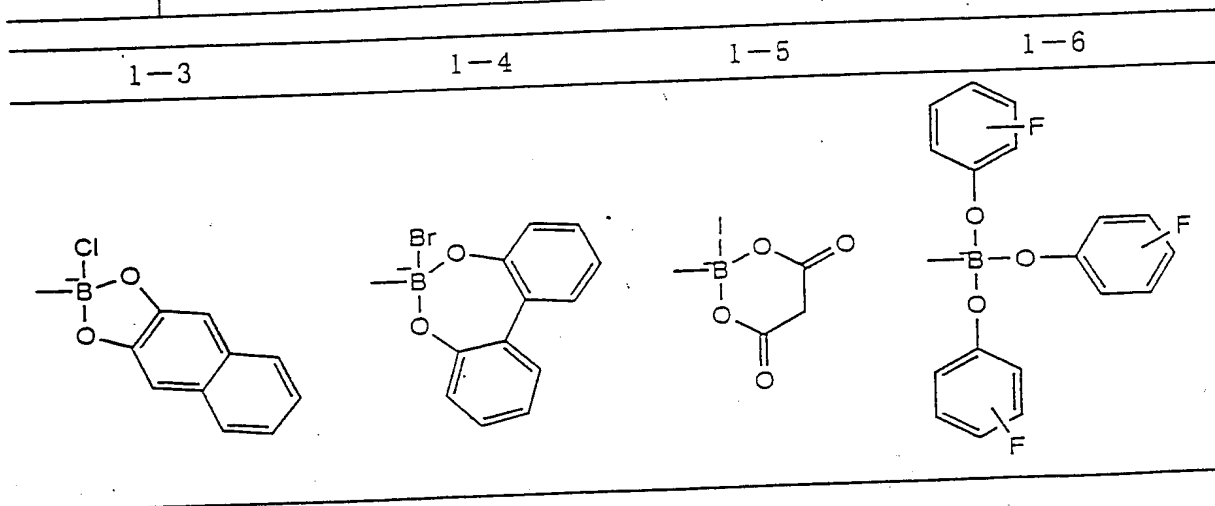


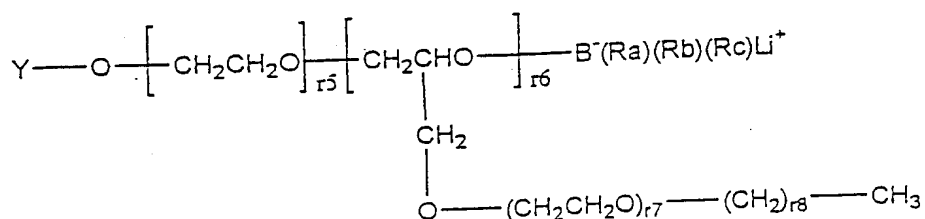
化合物	r1	Y	$-B^-(Ra)(Rb)(Rc)$
A-1	4	アクリロイル基	1-1
A-2	8	メタクリロイル基	1-2





化合物	r2	r3	r4	Y	-B ⁻ (Ra)(Rb)(Rc)
A-3	220	0	0	アクリロイル基	1-3
A-4	0	240	1	メタクリロイル基	1-4
A-5	30	8	3	アリル基	1-5
A-6	4	0	0	ビニル基	1-6





化合物	r5	r6	r7	r8	Y	-B ⁻ (Ra)(Rb)(Rc)
A-7	0	240	2	3	アクリロイル基	1-7
A-8	15	5	10	0	メタクリロイル基	1-8
A-9	1	1	3	2	アリル基	1-9
A-10	10	2	10	0	ビニル基	1-10

1-7	1-8	1-9	1-10
$ \begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CF}_3 \\ \\ -\text{B}-\text{OCH}_2\text{CF}_3 \\ \\ \text{OCH}_2\text{CF}_3 \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{OC}_6\text{F}_5 \\ \\ -\text{B}-\text{OC}_6\text{F}_5 \\ \\ \text{OC}_6\text{F}_5 \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{OCH}(\text{CF}_3)_2 \\ \\ -\text{B}-\text{OCH}(\text{CF}_3)_2 \\ \\ \text{OCH}(\text{CF}_3)_2 \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{C}(\text{CF}_3)_3 \\ \\ -\text{B}-\text{C}(\text{CF}_3)_3 \\ \\ \text{C}(\text{CF}_3)_3 \end{array} $

[高分子電解質の製造]

上記化合物 A-1 ～ A-10 と、上記 [一般式 (10)] で表される化合物の製造] に記載の方法により得られた化合物 B-1 ～ B-10 を用いて、以下の通り、式 (11) 及び式 (12) で表される構造単位を有する高分子化合物からなる高分子電解質を製造した。

・実施例 1

化合物 A-1 1g と B-10 9g、LiBF₄ 1mol/kg、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.01g を γ-ブチロラクトン (GBL) 1.2g に加えて 40 °C で溶解させ、ガラス板間に流し込んだ後、80 °C で 2 時間放置することにより、厚さ 500 μm の高分子電解質を得た。

・実施例 2

化合物 A-2 2g と B-8 8g、LiPF₆ 0.01mol/kg、AIBN 0.01g をアセトニトリル

0.2g に 40 °Cで溶解させ、ガラス板間に流し込んだ後、80 °Cで 2 時間放置し、アセトニトリルを減圧留去することにより、厚さ 500 μ m の高分子電解質を得た。

・実施例 3 ～ 9

化合物、電解質塩の種類及び量として次表 4 にそれぞれ示したものをを用いた以外は実施例 2 と同様にして高分子電解質を得た。

・実施例 10 ～ 12

化合物、電解質塩、非プロトン性溶媒の種類及び量として次表 4 にそれぞれ示したものをを用いた以外は実施例 1 と同様にして高分子電解質を得た。

・比較例 1 , 2

化合物、電解質塩の種類及び量として次表 4 にそれぞれ示したものをを用いた以外は実施例 2 と同様にして高分子電解質を得た。

・比較例 3

分子量が 100 万のポリエチレンオキシド(PEO) 1g、LiBF₄ 1mol/kg をアセトニトリル 0.2g に 40 °Cで溶解させ、ガラス板間に流し込んだ後、アセトニトリルを減圧留去することで、厚さ 500 μ m の高分子電解質を得た。

[リチウムイオン輸率の測定]

上記実施例及び比較例により得られた高分子電解質を直径 13 mm の円形シートに打ち抜き、同径のリチウム金属電極で挟み、直流分極法によりリチウムイオン輸率を測定した。結果を表 4 に併せ示す。

表 4

No	高分子化合物前駆体	電解質塩とその濃度 (mol/kg)	非プロトン性溶媒	リチウムイオン輸率
実施例 1	A-1 1 g, B-10 9 g	LiBF ₄ 1	GBL 1.2 g	0.88
実施例 2	A-2 2 g, B-8 8 g	LiPF ₆ 0.01	—	0.88
実施例 3	A-3 3 g, B-3 7 g	—	—	0.86
実施例 4	A-4 4 g, B-2 6 g	—	—	0.84
実施例 5	A-5 5 g, B-9 5 g	—	—	0.83
実施例 6	A-6 6 g, B-9 4 g	—	—	0.88
実施例 7	A-7 7 g, B-5 3 g	—	—	0.86
実施例 8	A-8 8 g, B-1 2 g	—	—	0.83
実施例 9	A-9 9 g, B-4 1 g	LiCl 0.5	—	0.85
実施例 10	A-10 1 g, B-6 7 g	LiF 3	EC 1.5 g, DO 2.5 g	0.83
実施例 11	A-3 1 g, B-3 6 g	LiBr 0.3	EC 0.5 g, SL 0.5 g	0.83
実施例 12	A-2 1 g, B-7 5 g	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂ 6	EC 27 g, DME 27 g	0.86
比較例 1	B-7 1 g	—	—	測定不能
比較例 2	A-1 10 g, B-5 1 g	LiCl 15	—	測定不能
比較例 3	PEO 1 g	LiBF ₄ 1	—	0.08

EC : エチレンカーボネート、GBL : γ-ブチロラクトン、DO : 1,3-ジオキソラン

DME : 1,2-ジメトキシエタン、SL : スルホラン

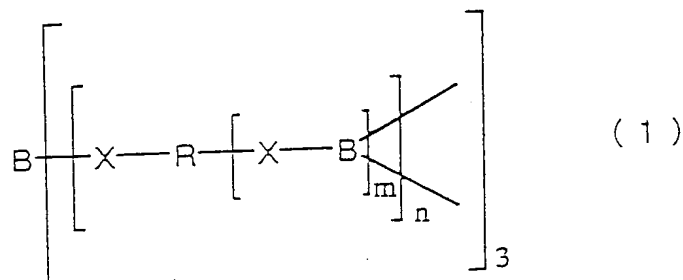
産業上の利用可能性

本発明の高分子電解質は、電荷キャリアイオン輸率が従来のもものと比較して大きく向上する。輸率とは、アニオンとカチオンが輸送される割合であるので、アニオンがポリマー鎖に固定されることによって動きにくくなると、その結果、相対的にカチオンの輸送される割合が大きくなり、これが輸率向上に寄与すると考えられる。

本発明の高分子電解質は種々の電気デバイスに適用可能であり、上記の特長により、例えば、従来のもより高電圧・高容量の電池を得ることができる。電池の用途は限定されないが、ビデオ、カメラ、パソコン、携帯電話等の携帯用電気機器に特に好適に用いられる。

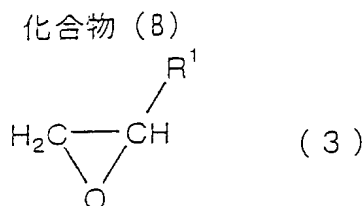
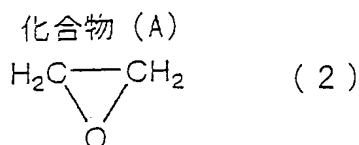
請求の範囲

1. 高分子骨格中に 1 個又は 2 個以上のホウ素原子が存在することを特徴とするイオン伝導性高分子化合物。
2. 次の一般式 (1) で表されることを特徴とする、請求項 1 に記載のイオン伝導性高分子化合物。

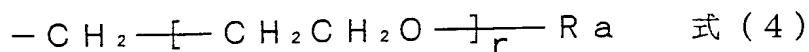


式 (1) 中、X はヘテロ原子を示し、R は分子量が 150 以上の 2 ～ 6 価の基を示す。m は 1 ～ 5 の整数を示し、n は 1 以上の繰り返し数を示す。

3. 前記一般式 (1) 中の X で示されるヘテロ原子が酸素原子であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載のイオン伝導性高分子化合物。
4. 前記一般式 (1) 中の R で示される基が、次式 (2) で示される化合物 (A) 及び／又は次式 (3) で示される化合物 (B) の重合体又は共重合体であることを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のイオン伝導性高分子化合物。

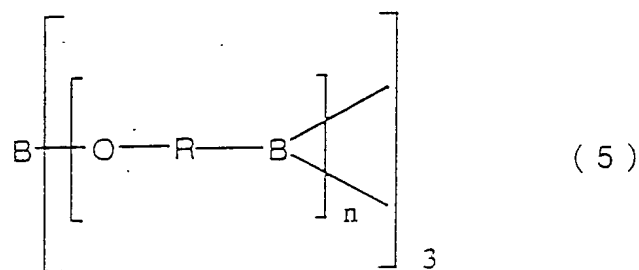


式(3)中、 R^1 は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、又は次式(4)で表される基を示す。

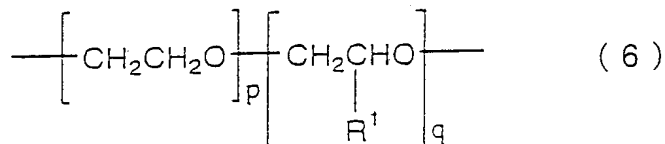


式(4)中、 r は0又は1以上の整数を示し、 Ra は、メチル基、エチル基、プロピル基、又はブチル基を示す。

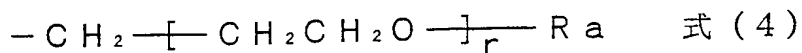
5. 次の一般式(5)で表されることを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項に記載のイオン伝導性高分子化合物。



式(5)中、 R は次式(6)で表される分子量150以上の2価の基を示し、 n は1以上の繰り返し数を示す。

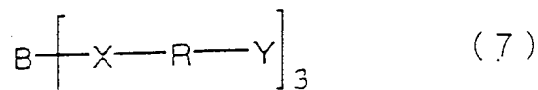


式(6)中、 R^1 は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、又は次式(4)で表される基を示す。 p は0～38,000の整数、 q は0～28,000の整数をそれぞれ示し、かつ p 及び q が同時に0になる場合を除く。



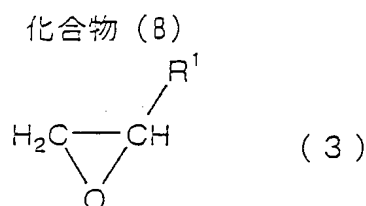
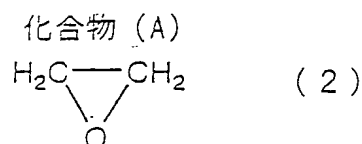
式(4)中、 r は0又は1以上の整数を示し、 Ra は、メチル基、エチル基、プロピル基、又はブチル基を示す。

6. 次の一般式(7)で表される化合物を架橋することにより得られることを特徴とする、請求項1に記載のイオン伝導性高分子化合物。

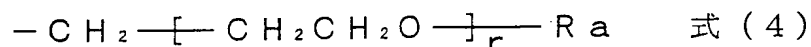


式(7)中、Xはヘテロ原子を示し、Rは分子量150以上の2価の基を示し、Yは重合性官能基を示す。

7. 前記一般式(7)中のRが次式(2)で表される下記化合物(A)及び/又は次式(3)で表される化合物(B)の重合体又は共重合体であることを特徴とする、請求項6に記載のイオン伝導性高分子化合物。

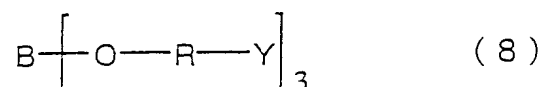


式(3)中、R¹は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、又は次式(4)で表される基を示す。

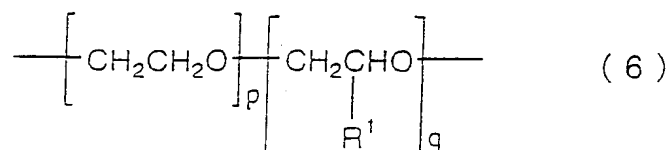


式(4)中、rは0又は1以上の整数を示し、R_aは、メチル基、エチル基、プロピル基、又はブチル基を示す。

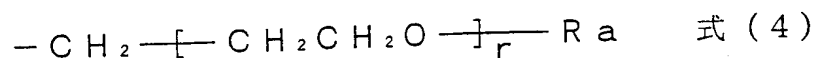
8. 前記一般式(7)で表される化合物が次の一般式(8)で表されることを特徴とする、請求項6又は7に記載のイオン伝導性高分子化合物。



式(8)中、Rは次式(6)で表される分子量150以上の2価の基を示し、Yは重合性官能基を示す。



式(6)中、 R^1 は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、又は次式(4)で表される基を示す。 p は0～38, 000の整数、 q は0～28, 000の整数をそれぞれ示し、かつ p 及び q が同時に0になる場合を除く。



式(4)中、 r は0又は1以上の整数を示し、 Ra は、メチル基、エチル基、プロピル基、又はブチル基を示す。

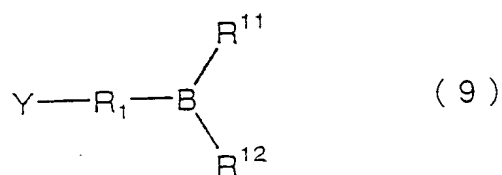
9. 前記Yで示される重合性官能基が、アクリル酸残基、メタクリル酸残基、アリル基、ビニル基からなる群より選ばれた1種又は2種以上であることを特徴とする、請求項6～8のいずれか1項に記載のイオン伝導性高分子化合物。

10. 前記ホウ素原子が高分子側鎖に存在していることを特徴とする、請求項1に記載のイオン伝導性高分子化合物。

11. 前記ホウ素原子が、高分子主鎖及び／又は側鎖の末端に、ホウ素化合物の一部として結合していることを特徴とする、請求項1に記載のイオン伝導性高分子化合物。

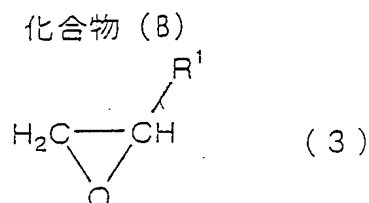
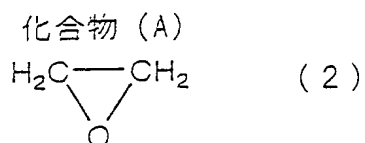
12. 前記ホウ素原子が、高分子側鎖末端に有機ホウ素化合物の一部として結合していることを特徴とする、請求項10又は11に記載のイオン伝導性高分子化合物。

13. 次の一般式(9)及び(10)でそれぞれ表される化合物の混合物を重合することにより得られることを特徴とする、請求項10～12のいずれか1項に記載のイオン伝導性高分子化合物。

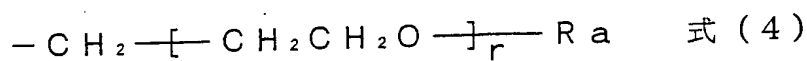


式(9)中、 R_1 は分子量が100以上の2価の基を表し、 Y は重合性官能基を表す。 R^{11} 、 R^{12} は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、各々水素原子、ハロゲン原子、又は1価の基を表す。または、 R^{11} 、 R^{12} は、互いに結合して環を形成しているものとする。式(10)中、 R_2 は分子量150以上の2価の基を表し、 Y は重合性官能基を表す。 Z は活性水素残基を表し、 k は2~6の整数を示す。

14. 前記一般式(9)中の R_1 及び/又は(10)中の R_2 が、次式(2)で表される化合物(A)及び/又は次式(3)で表される化合物(B)の重合体であることを特徴とする、請求項13に記載のイオン伝導性高分子化合物。

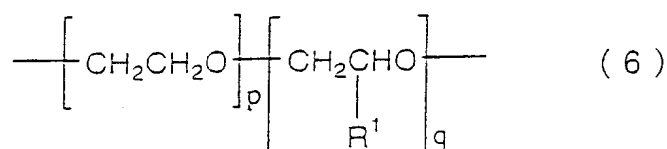


式(3)中、 R^1 は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、又は次式(4)で表される基を示す。

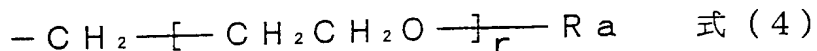


式(4)中、 r は0又は1以上の整数を示し、 Ra は、メチル基、エチル基、プロピル基、又はブチル基を示す。

15. 前記一般式(9)中の R_1 及び/又は(10)中の R_2 が、次式で表される2価の基であることを特徴とする、請求項13又は14に記載のイオン伝導性高分子化合物。



式(6)中、 R^1 は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、又は次式(4)で表される基を示す。 p は0~38, 000の整数、 q は0~28, 000の整数をそれぞれ示し、かつ p 及び q が同時に0になる場合を除く。



式(4)中、 r は0又は1以上の整数を示し、 Ra は、メチル基、エチル基、プロピル基、又はブチル基を示す。

16. 前記一般式(9)中の R^{11} 、 R^{12} が、アルキル基、アリール基、これらの誘導体、及びこれらのフッ素置換誘導体からなる群より選ばれた1種又は2種以上であることを特徴とする、請求項13~15のいずれか1項に記載のイオン伝導性高分子化合物。

17. 請求項1~16のいずれか1項に記載のイオン伝導性高分子化合物を1種又は2種以上用いてなる高分子電解質。

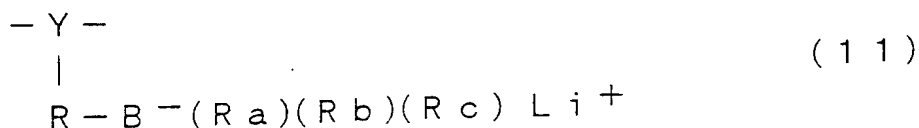
18. 請求項1~16のいずれか1項に記載のイオン伝導性高分子化合物1種又は2種以上と電解質塩とを含有してなる高分子電解質。

19. 非水溶媒をさらに含有してなることを特徴とする、請求項18に記載の高分子電解質。

20. 前記非水溶媒が非プロトン性溶媒であることを特徴とする、請求項19に記載の高分子電解質。

21. 高分子骨格中に四価のホウ素原子を有する高分子化合物を含有してなる高分子電解質。

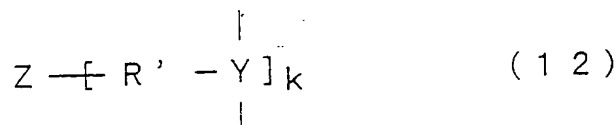
22. 前記高分子化合物が次の一般式(11)で表される構造単位を分子中に有することを特徴とする、請求項21に記載の高分子電解質。



式(11)中、 Y は重合性官能基の残基を表し、 R は分子量が40以上で前記

重合性官能基及びホウ素原子と結合しうる基を表す。R a、R b、R cは、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、各々ホウ素原子と結合しうる基を表す。

23. 前記高分子化合物が次の一般式(12)で表される構造単位をさらに有する共重合体であることを特徴とする、請求項22に記載の高分子電解質。



式(12)中、Yは重合性官能基の残基を表し、Zは活性水素化合物の残基を表し、R'は分子量150以上の2価の基を表し、kは2～6の整数を表す。

24. 非プロトン性溶媒をさらに含有してなる、請求項21～23のいずれか1項に記載の高分子電解質。

25. 電解質塩をさらに含有してなる、請求項21～24のいずれか1項に記載の高分子電解質。

26. 前記電解質塩がリチウム塩であることを特徴とする、請求項18又は25に記載の高分子電解質。

27. 前記リチウム塩が、LiBF₄、LiPF₆、LiClO₄、LiAsF₆、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiC(CF₃SO₂)₃、LiCl、LiF、LiBr、LiI、およびこれらの誘導体等からなる群より選ばれた1種又は2種以上であることを特徴とする、請求項26に記載の高分子電解質。

28. 前記非プロトン性溶媒が、カーボネート類、ラクトン類、エーテル類、スルホラン類、およびジオキソラン類からなる群より選ばれた1種又は2種以上であることを特徴とする、請求項20又は24に記載の高分子電解質。

29. 請求項17～28のいずれか1項に記載の高分子電解質を用いてなる電気デバイス。

30. 正極と負極が、請求項17～28のいずれか1項に記載の高分子電解質を介して接合されてなる電池。

31. 前記正極がリチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な複合金属酸化物からなり、負極がリチウム金属、リチウム合金、もしくはリチウムイオンを可逆的に吸蔵及び放出することが可能な化合物からなることを特徴とする、請求項30に記載の電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05811

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G79/08, H01B1/06, H01M6/18, H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G79/08, H01B1/06-1/12, H01M6/14-6/18, H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 10-231366, A (YAZAKI CORPORATION), 02 September, 1998 (02.09.98), Claims; Par. Nos. [0009], [0015], [0016], [0021] (Family: none)	1, 3, 10-12, 17-21, 24-31
X	JP, 11-54151, A (Konpon Kenkyusho K.K., Toyota Motor Corporation), 26 February, 1999 (26.02.99), Claims; Par. Nos. [0009], [0011], [0013]; example (Family: none)	1, 17-20, 26-31
X	WO, 97/16862, A1 (Arizona Board of Regents), 09 May, 1997 (09.05.97), page 21, line 1 to page 31, line 25; example 15 & EP, 858678, A1 & US, 5849432, A	1, 3, 17-20, 26-31
X	JP, 8-273653, A (NIPPON OIL COMPANY, LTD.), 18 October, 1996 (18.10.96), Claims; Par. Nos. [0017], [0018], [0022] (Family: none)	1, 3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
22 November, 2000 (22.11.00)

Date of mailing of the international search report
05 December, 2000 (05.12.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/05811

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷

C08G79/08, H01B1/06, H01M6/18, H01M10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷

C08G79/08, H01B1/06-1/12, H01M6/14-6/18, H01M10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 10-231366, A (矢崎総業株式会社) 2. 9月. 1998 (02. 09. 98), 特許請求の範囲, 【0009】, 【0015】, 【0016】, 【0021】, (ファミリーなし)	1, 3, 10-12, 17-21, 24-31
X	JP, 11-54151, A (株式会社コンポン研究所, トヨタ自動車株式会社) 26. 2月. 1999 (26. 02. 99), 特許請求の範囲, 【0009】, 【0011】, 【0013】, 実施例, (ファミリーなし)	1, 17-20, 26-31
X	WO, 97/16862, A1 (Arizona Board	1, 3, 17-20,

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 11. 00

国際調査報告の発送日

05.12.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤本 保

印

4 J

9842

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	of Regents) 9. 5月. 1997 (09. 05. 97), 第21頁第1行-第31頁25行, 実施例15 & EP, 858678, A1 & US, 5849432, A	26-31
	JP, 8-273653, A (日本石油株式会社) 18. 10月. 1996 (18. 10. 96), 特許請求の範囲, 【0017】, 【0018】, 【0022】 (ファミリーなし)	1,3